

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-84694

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 3 G 5/06

C 0 7 B 63/04

識別記号

3 1 1

F I

G 0 3 G 5/06

C 0 7 B 63/04

3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-243604

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月9日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 清水 宏▲祐▼

茨城県鹿島郡神栖町東和田17-1 三菱化学株式会社鹿島事業所内

(72) 発明者 重本 滋

茨城県鹿島郡神栖町東和田17-1 三菱化学株式会社鹿島事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体用電荷輸送材料の精製法

(57) 【要約】

【課題】 優れた特性の電子写真感光体用電荷輸送材料を与える精製法を提供する。

【解決手段】 電荷輸送材料を有機溶媒に溶解し、これに含水率が1重量%以下の活性白土を加えて懸濁したのち濾過する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子写真感光体用の電荷輸送材料を有機溶媒に溶解させ、この溶液を含水率1重量%以下の活性白土と接触させることを特徴とする電子写真感光体用電荷輸送材料の精製法。

【請求項2】 電子写真感光体用の電荷輸送材料を有機溶媒に溶解させ、この溶液を含水率1重量%以下の活性白土及び活性炭と接触させることを特徴とする電子写真感光体用電荷輸送材料の精製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体の電荷輸送材料（以下「CTM」と略称する）を精製する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】CTMとして用いる物質は高い純度が要求されるので、溶媒による洗浄、昇華、カラム処理など種々の方法により精製して用いられている。しかし、高純度であれば電子写真感光体の電荷輸送材料として特性が優れているとは必ずしも言えず、不純物の電荷輸送材料としての特性に及ぼす影響については未だ説明されていない点が多い。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】CTMの精製法の一つとして活性白土を用いる方法がある。特開平7-56365号によれば、CTMを有機溶媒に溶解し、この溶液に活性白土を加えて攪拌したのち濾過することにより、電荷輸送材料としての特性に優れたCTMが得られることが記載されている。この方法で精製したCTMはおおむね優れた特性を示すが未だ満足すべきものではなく、更に特性を向上させることが望まれている。従って本発明は、活性白土を用いてCTMを精製する方法を改良することにより、得られるCTMの特性を更に向上させよ\*

・特開昭56-123544

・特公昭52-4188

・特公昭45-555

・特公昭55-42380

【0007】本発明では、これらのCTMを有機溶媒に溶解して活性白土による処理に供する。有機溶媒としてはCTMを溶解するものであればよく、例えば炭化水素類、アルコール類、エステル類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、芳香族アミン、芳香族ニトロ化合物、芳香族ハロゲン化合物、酸アミド類、アルキルスルホキシド類、N-アルキルラクタム類、ニトリル類、ラクトン類など常用の有機溶媒はいずれも使用可能である。なお、有機溶媒が水を含んでいる場合には、予め脱水して用いるのが好ましい。有機溶媒溶液中のCTMの濃度は任意であるが、稀薄溶液とすると処理量が増大するので、通常は3〜40重量%程度が好ましい。

【0008】活性白土は予め脱水処理して、含水率を1※50

\* うとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、CTMを有機溶媒に溶解させ、この溶液を含水率が1重量%以下の活性白土と接触させることにより、特性の優れたCTMを得ることができる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明について詳細に説明すると、本発明では含水率が1重量%以下の活性白土を用いる以外は、原則として特開平7-56365号に記載の方法に従ってCTMの精製を行うことができる。本発明は、電子の輸送担体である電子吸引性物質及び正孔の輸送担体である電子供与性物質の、いずれのCTMの精製にも適用することができる。CTMとして用いられる電子吸引性物質としては、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン、フルオレノン等の芳香族カルボニル化合物が挙げられる。また電子供与性物質としては、イオン化ポテンシャルの低いものが好ましく、特に分子内に1個以上の窒素原子を有する化合物が好適である。窒素原子を有する化合物としては、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などの3級アミノ基が芳香環に結合した化合物、複素環化合物、置換ヒドラゾン化合物、置換ヒドラジン化合物などが挙げられる。複素環化合物としては、カルバゾール、インドール、ピラゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピロール、オキサジアゾール、チアゾール、ピペラジン等や、これらの環上に種々の置換基が結合したもの、さらには分子内にこれらの環構造を含むものなどが挙げられる。

【0006】これらのCTMのうち、分子内に窒素原子を含む電子供与性のものが好ましい。本発明の精製処理の対象となるCTMの具体例としては、例えば下記の文献に記載の化合物が挙げられる。

・特開昭54-150128

・特公昭58-32372

・特開昭58-198043

・特開平2-190864

※重量%以下としたものを用いる。市販の活性白土の含水率は通常は10〜15重量%程度であり、低水分品と称するものでも含水率5重量%以下となっている。これらの活性白土をそのまま用いてCTMの精製を行ってもそれ相当に特性の優れたものを得ることはできるが、未だ満足すべきものではない。しかるに、この市販の活性白土を脱水して含水率1重量%以下にして用いると、さらに特性の向上したものを得ることができる。

【0009】活性白土による処理は、上述のCTMを溶解している有機溶媒溶液に活性白土を加え、攪拌して両者をよく接触させたのち濾過して両者を分離すればよい。活性白土の使用量及び接触時間は任意であるが、通常は溶液中のCTMに対し10重量%前後の活性白土を

加え、10分～2時間程度攪拌すればよい。接触処理は通常の常温付近の20～60℃程度で行うが、所望ならばより高い温度又はより低い温度で行うこともできる。なお、活性白土による処理は反復して行ってもよい。一般に多量の活性白土を用いて1回の処理で所望の特性のCTMを得ることを目指すよりも、少量の活性白土を用いて処理を反復する方が好ましいことが多い。

【0010】本発明の好ましい一態様では、活性白土による処理に加えて活性炭による処理を行う。これにより更に優れた特性のCTMを得ることができる。活性炭処理は活性白土による処理の前後いずれで行ってもよく、活性白土処理と活性炭処理とを反復してもよい。活性炭処理も20～60℃程度の温度で10分～2時間程度攪拌\*

(X<sub>0</sub> - X<sub>1</sub>)

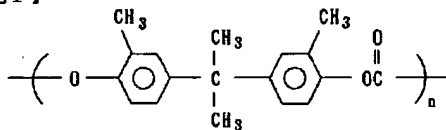
$$\text{含水率} = \frac{(X_0 - X_1)}{X_0} \times 100 (\%)$$

#### 【0013】実施例1

1-ピレンカルボキシアルデヒドとN, N-ジフェニルヒドラジンとを縮合物させて得た1-ピレンカルボキシアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン粗製物100gを、60℃でトルエン200mlに溶解させ、これに活性炭3gを加えて30分間、60℃で攪拌した。濾過して活性炭を除き、濾液に含水率0.8重量%の活性白土10gを加えて、60℃で30分間攪拌したのち濾過した。この活性炭処理及び、活性白土処理をもう1回繰り返した後、処理液にメタノールを加え、結晶を析出させた。濾過して結晶を取得し、乾燥してヒドラゾン化合物の精製品85gを得た。このヒドラゾン化合物70重量部と下記に示すポリカーボネート樹脂

#### 【0014】

##### 【化1】



【0015】100重量部をテトラヒドロフラン900重量部に溶解して得た塗布液を、基体上に塗布により形成した電荷発生層の上に、乾燥、膜厚が17μmとなるように塗布して電荷移動層を形成した。なお、基体としては厚さ100μmのポリエステルフィルムにアルミニウムを蒸着したものを用いた。また電荷発生層は、下記構造式で表わされるナフタル酸系ビスアゾ顔料1.0重量部と、ポリビニルブチラル（電気化学工業社製、商品名ポリビニルブチラル#6000）0.5重量部とを、30重量部の4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2（三菱化学社製）中で分散微粒子化処理を行って得た分散液を、ナフタル酸系ビスアゾ顔料が0.21g/m<sup>2</sup>となるように塗布して形成した。

#### 【0016】

\* 拌すればよい。活性白土処理を経たCTMの有機溶液からは、濃縮や貧溶媒の添加など、常用の適宜の手段でCTMを晶出させて単離する。

#### 【0011】

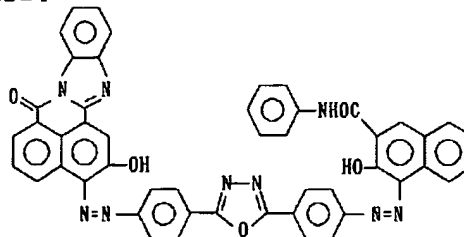
【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。なお、活性白土の含水率は、活性白土X<sub>0</sub> gを10トル、105℃に維持された減圧乾燥機中に12時間保持したのち、デシケーター内で冷却したときの重量X<sub>1</sub> gから、次式により算出した。

#### 【0012】

##### 【数1】

(X<sub>0</sub> - X<sub>1</sub>)

##### ※【化2】



【0017】このようにして製造した機能分離型の感光層を有する電子写真感光体につき、コロナ放電直後の初期電位、半減露光量及び残留電位を測定したところ、それぞれ、788V、0.781lux・sec及び5Vであった。なお、半減露光量は感光体を暗所で-4.8kVのコロナ放電により帯電させ、次いで白色光で露光し、表面電位が500Vから250Vまで減衰するのに要する露光量を測定することにより求めた。

#### 【0018】比較例1

実施例1において、活性白土として含水率13.5重量%のものを用いた以外は、実施例1と全く同様にして電子写真感光体を製造した。このもののコロナ放電直後の初期電位、半減露光量及び残留電位は、それぞれ731V、0.971lux・sec及び95Vであった。

#### 【0019】比較例2

実施例1において、活性白土として市販の低水分品（含水率5重量%以下）を用いた以外は、実施例1と全く同様にして電子写真感光体を製造した。このもののコロナ放電直後の初期電位、半減露光量及び残留電位は、それぞれ749V、0.851lux・sec及び66Vであった。

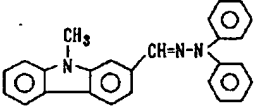
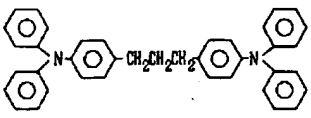
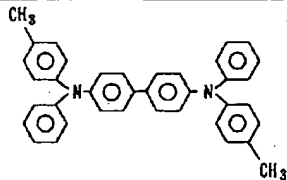
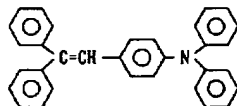
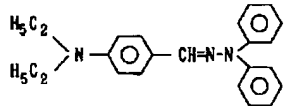
#### 【0020】実施例2～6

実施例1において、1-ピレンカルボキシアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾンの代りに表1の化合物を用いた以外は、実施例1と全く同様にして電子写真感光

※50

体を製造した。この電子写真感光体のコロナ放電直後の \* 【0021】  
初期電位、半減露光量及び残留電位を表1に示す。 \* 【表1】

表 - 1

実施例	CTM	初期電位 (V)	半減露光量 (Lux・sec)	残留電位 (V)
2		705	1.26	66
3		704	0.93	36
4		709	0.91	31
5		708	1.14	55
6		740	1.26	69